



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 157**

51 Int. Cl.:
B29C 70/78 (2006.01)
B29C 67/24 (2006.01)
B62D 29/04 (2006.01)
B29K 75/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06723253 .8**
96 Fecha de presentación : **07.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1863629**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.12.2007**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de piezas compuestas reforzadas con fibras.**

30 Prioridad: **19.03.2005 DE 10 2005 012 796**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.09.2011

73 Titular/es: **BAYER MATERIALSCIENCE AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Kleba, Ingo;**
Berghahn, Frank;
Petersohn, Andreas;
Wirtz, Hans-Guido;
Franken, Klaus;
Mies, Detlef;
Schütze, Marc y
Wegener, Dirk

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 365 157 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de piezas compuestas reforzadas con fibras

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de piezas compuestas de plásticos reforzados con fibras con una envoltura exterior de una lámina de plástico o de metal delgado con una gran calidad de superficie óptica (también designada como superficie de clase A). Como fibras se tienen en cuenta fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras naturales o fibras minerales. Tales piezas compuestas se pueden usar, por ejemplo, en la industria del automóvil como módulo de Dach, piezas accesorias, tapas de maletero y capó de motor u otros componentes con elevados requerimientos en calidad de superficie.

10 La problemática en la preparación de tales componentes compuestos con mayor calidad de superficie se encuentra en que se unen entre sí materiales con distinto comportamiento de dilatación térmica a temperaturas elevadas, de modo que se genera irremediabilmente tras el enfriamiento tensiones térmicas en el componente compuesto.

15 Estas tensiones térmicas aparecen por un lado dentro de la capa soporte debido a las contracciones de las fibras y de la matriz polimérica que las rodea, con lo que se pueden generar dentro de una capa reforzada con fibras tras el enfriamiento texturas u ondulaciones en la superficie de la pieza soporte, que pueden apreciarse hasta en la cara exterior de la envoltura exterior (calcado). Por otro lado la unión simultánea de una capa reforzada con fibras de este tipo con una envoltura externa conduce debido a distintas contracciones a tensiones térmicas entre la envoltura exterior y la capa soporte, con lo que se puede llegar a torsiones y a desprendimientos de la envoltura exterior de la capa soporte.

20 Un problema adicional consiste en que se puede ver influenciada negativamente la óptica de superficie por ampollas provocadas por oclusión de aire por debajo de la envoltura exterior.

25 En el documento DE-A-10000767 se propone generar en la capa reforzada con fibras un núcleo de espuma con una estructura de espuma de celda abierta. De este modo se deben superar las alteraciones condicionadas por el influjo de la temperatura en la superficie. El problema se puede resolver sólo muy condicionadamente. La capa núcleo de celda abierta favorece por un lado que el gas en oclusiones de aire pueda salir de la superficie de la lámina por la estructura de celda abierta. Además con esta medida ya no se llega a una contracción en el enfriamiento de la capa de poliuretano (PUR) debido al gas ocluido en las celdas. Por otro lado distintos coeficientes de dilatación de la capa soporte y de la envoltura exterior pueden actuar negativamente. De este modo aparece el riesgo de que se den elevadas tensiones en la capa límite. Además especialmente con heterogeneidades en la capa soporte se da el riesgo de que se formen ondulaciones en la superficie que influyen negativamente en la apariencia de la superficie ya con profundidades/alturas de ondulaciones de pocos micrómetros.

30 Complementariamente el documento DE-A-10160374 propone usar en la capa soporte reforzada una espuma de poliuretano de celda abierta, que se compacta en forma cerrada en un factor de 5 a 20. Estos elevados grados de compactación deben mejorar la aireación de las cavidades del molde y con ello conducir a una reducción de la oclusión de aire en la superficie de la espuma. También aquí se describen los mismos problemas que anteriormente. La problemática de la distinta dilatación térmica de la capa soporte y de la envoltura exterior y de los problemas resultantes de esto, de forma particular garantizar finalmente una superficie de clase A, apenas se citan en este documento.

40 La problemática de las tensiones térmicas es tratada en un contexto adicional en el documento DE-A-10161155. Aquí se trata igualmente de componentes compuestos de una envoltura exterior y una capa de poliuretano reforzado con fibras, que contienen sin embargo una inserción adicional. La problemática consistía a este respecto en que los componentes insertados se vislumbran en la superficie de una envoltura exterior tras el enfriamiento. La solución de acuerdo con la invención prevé un recubrimiento de la inserción con una mezcla polimérica, encontrándose el coeficiente de dilatación térmica preferiblemente en el intervalo de $\pm 30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en comparación con los coeficientes de dilatación térmica de la capa soporte del entorno. Sin embargo con esto se reduce solamente la problemática adicional de la influencia negativa de las piezas insertadas y persiste la problemática básica debida a los distintos coeficientes de dilatación térmica de la capa soporte reforzada con fibras y de la envoltura exterior.

45 En el documento EP-A-1334878 se propone elegir como material para la envoltura exterior igualmente poliuretano para evitar las tensiones térmicas entre la envoltura exterior y la capa soporte. Sin embargo debido a que la capa soporte contiene fibras de vidrio tampoco estas medidas pueden resolver el problema. Una capa soporte que contiene, por ejemplo, fibras de vidrio presenta en su conjunto un comportamiento de dilatación térmica completamente distinto que una capa que no contiene fibras de vidrio, aún cuando la matriz polimérica en la capa soporte se compone del mismo material que la envoltura exterior.

50 Un enfoque para la solución del problema se encuentra en una capa intermedia adecuada, que se encuentre entre la capa soporte y la envoltura exterior. La incorporación de una capa intermedia en los componentes compuestos ya se

5 conoce básicamente desde hace tiempo. Así la publicación DE-A-3712926 describe una pieza compuesta en la que sobre la envoltura exterior se aplica en primer lugar una capa de espuma de PUR, aplicándose sobre esta capa una capa de fibras y mezcla de PUR. La aplicación de una capa intermedia de este tipo se propone igualmente en las solicitudes EP-A-1338496, EP-A-1362770 y EP-A-1459881. El documento EP-A-1338496 propone como alternativas para esta capa de bloqueo espuma de celda abierta o bien una pintura blanda extremadamente diluida. Es desventajoso a este respecto que se pueda comprimir relativamente fácil una capa de espuma, con lo que se puede presionar localmente la envoltura exterior.

10 En el documento EP-A-1362770 se citan de forma alternativa capas de bloqueo en forma de un recubrimiento de PU (por ejemplo, de 0,5 mm de grosor) como capa de plástico termoplástica moldeada por inyección (de 0,2 a 1 mm de grosor) o bien de lámina de aluminio. A este respecto particularmente la lámina de aluminio debe contrarrestar el denominado efecto bimetalico que puede conducir a deformaciones de componentes compuestos bajo carga térmica debido a los distintos coeficientes de dilatación. Debido a que el coeficiente de dilatación del aluminio se encuentra sin embargo muy próximo al de la capa soporte y claramente por debajo del de una lámina termoplástica, este se muestra problemático. Igualmente una capa de plástico termoplástica como capa de bloqueo evita concretamente el contacto directo de las fibras con la envoltura exterior, sin embargo una reducción del citado efecto bimetalico se atribuye en todo caso igualmente a la rigidez ligeramente elevada.

20 Por tanto se da el problema de proporcionar una capa intermedia adecuada que cumpla de forma fiable los requerimientos establecidos, hasta ahora sin resolver. Las capas intermedias citadas se muestran inadecuadas o se describen de forma no precisa de modo que no es posible para el especialista en la técnica partiendo de las piezas conocidas del estado de la técnica proporcionar una superficie ópticamente sin coste.

Por tanto se deben describir detalladamente en primer lugar otra vez los objetivos que se establecen para una capa intermedia de este tipo:

25 El objetivo de esta capa intermedia consiste en absorber las tensiones resultantes del distinto comportamiento de dilatación de la envoltura exterior y de la capa soporte, de modo que por una parte se mantenga de forma duradera la resistencia mecánica del material compuesto y por otra parte se mantenga de forma duradera la elevada calidad óptica de la envoltura exterior también con solicitaciones mecánicas y térmicas variables.

La capa intermedia debe poder amortiguarse de forma fiable particularmente también las irregularidades que aparecen en la superficie de la capa soporte por las distintas contracciones de las fibras y de la matriz polimérica.

30 Además la capa intermedia debe poder impedir que la pieza compuesta se doble debido a la distinta contracción de la envoltura exterior frente a la capa soporte o por ejemplo levantar ondulaciones debido a la distribución siempre algo heterogénea de las fibras.

Adicionalmente la capa intermedia debería ser capaz de absorber irregularidades de superficie consecuencia de oclusiones de aire en el componente soporte reforzado con fibras, que se puede observar entre otros en solicitaciones por cambio de temperatura para conseguir una buena apariencia óptica.

35 Una función adicional de la capa intermedia comprende, por ejemplo, impedir con uso de envolturas exteriores termoplásticas tensiones internas por congelación de la envoltura externa, que pueden resultar por ejemplo del proceso de fabricación o procesos de deformación subsiguientes. Tales tensiones internas pueden conducir en el procesamiento posterior en componente compuesto acabado, por ejemplo, debido a temperaturas elevadas al denominado efecto de memoria, que provoca una contracción local. La capa intermedia en consecuencia debe poder absorber los desplazamientos resultantes de modo que no conduzca a formación de ondulación alguna o defectos de superficie similares. En este caso se podrían usar también envolturas exteriores termoplásticas de calidad media.

40 El objetivo de la presente invención consiste por tanto en proporcionar un procedimiento para la preparación de componentes de material compuesto de plásticos reforzados con fibras con una lámina exterior (envoltura exterior) de una lámina de plástico o de metal delgado con una calidad de superficie óptica elevada, en el que por una parte se mantenga de forma duradera la resistencia mecánica del material compuesto y por otra parte la calidad óptica elevada de la lámina exterior también con solicitaciones mecánicas y térmicas variables.

45 La invención según la reivindicación 1 se refiere a un procedimiento para la preparación de componentes compuestos reforzados con fibras, en el que se une una lámina exterior con una capa que contiene poliuretano reforzado con fibras. Según este procedimiento

50 a) se aplica sobre la lámina exterior, que presenta un grosor en el intervalo de 0,2 mm a 5 mm, en primer lugar una capa intermedia elástica, que presenta un módulo de elasticidad de 0,5 MPa a 50 MPa y un grosor de 0,3 mm a 6 mm, y a continuación

b) sobre la cara posterior de la capa intermedia se aplica al menos una capa adicional, aplicando al menos una capa

que contiene poliuretano reforzado con fibras.

Como láminas exteriores se usan por ejemplo láminas coextruidas con una capa soporte de policarbonato o ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) y una capa de superficie de PMMA (poli(metacrilato de metilo)). Sin embargo son posibles también monoláminas de ABS. La lámina exterior puede componerse también de otra lámina de plástico o de una lámina metálica. El grosor de estas láminas se encuentra en el intervalo de 0,2 mm a 5 mm, preferiblemente de 0,3 mm a 3 mm y con especial preferencia de 0,5 mm a 2 mm. Estas poseen preferiblemente un módulo de elasticidad por encima de 800 MPa, preferiblemente de 1000 MPa a 100000 MPa de modo que su propia rigidez facilita una estabilidad de base que puede contrarrestar las fuerzas que puede provocar la capa intermedia con su deformación elástica. Para los usos de interior se pueden usar también, por ejemplo, láminas de PVC blando (poli(cloruro de vinilo)).

La capa intermedia se configura de modo que las tensiones máximas en las capas límites resultantes de los distintos cambios de longitud debidos a la contracción térmica con enfriamiento y/o contracción por reacción así como de la dilatación de oclusiones de aire y de los cambios de longitud locales en la láminas a consecuencia del efecto de memoria sean tan bajas que se reduce la rigidez propia de la lámina de modo que se pueden generar ondulaciones u otras heterogeneidades reconocibles en la superficie. Además las tensiones son tan bajas que se puede llegar en la superficie límite entre la envoltura externa y la capa intermedia también en la superficie límite de la capa soporte con la capa intermedia a desprendimientos locales. Por tanto la capa intermedia presenta un módulo de elasticidad de 0,5 MPa a 50 MPa, preferiblemente de 1 MPa a 10 MPa y con especial preferencia de 2 MPa a 5 MPa.

Adicionalmente la capa intermedia no puede ser tan fina ya que sino también materiales muy elásticos ya no pueden absorber tensiones lo suficientemente. Esta no debería ser tampoco demasiado gruesa ya que sino ya no actúa suficientemente el refuerzo hidrostático y todo el material compuesto podría ser demasiado blando. Existe por tanto un grosor óptimo de la capa intermedia. La capa intermedia presenta por tanto un grosor de 0,3 a 6 mm, preferiblemente de 1 mm a 4 mm, con especial preferencia de 1,5 mm a 3 mm.

Es también posible usar para la capa intermedia un material viscoelástico que puede absorber tensiones y en consecuencia ofrece una resistencia suficiente para unir las capas de forma duradera.

Con uso de una capa intermedia muy elástica con los valores bajos descritos para el módulo de elasticidad se da el riesgo de que la lámina exterior se pueda comprimir puntualmente con elevadas sollicitaciones locales (efecto de toque suave no deseado) o incluso se pueda dilatar. Este riesgo se da particularmente si la capa intermedia debido a su compresibilidad permite posiblemente un prensado apreciable de la lámina exterior, antes de que pueda ser efectiva la rigidez de la capa soporte.

Por tanto es importante que la capa intermedia se componga de un material lo más incompresible posible. Entonces si se comprime la lámina exterior localmente se debe desalojar la capa intermedia incompresible con lo que se genera una rigidez hidrostática adicional.

Este comportamiento del material se describe con el módulo de compresión de la capa intermedia, que debe encontrarse preferiblemente entre 500 MPa y 5000 MPa, preferiblemente por ejemplo de 1000 MPa a 2500 MPa y con muy especial preferencia por ejemplo de 1200 MPa a 2000 MPa.

Para generar una capa intermedia lo más fina y uniforme posible se aplica esta preferiblemente mediante pulverización sobre la lámina exterior. A este respecto se ha demostrado que las propiedades de la capa intermedia pueden actuar de forma óptima con la aplicación por pulverización si se realiza preferiblemente una distribución de masa uniforme con menos de +/- 10% de desviación, con especial preferencia menos de +/- 5% de desviación de la masa de la capa intermedia referido a los elementos de superficie de 5 cm², es decir que el peso de la capa intermedia se desvíe uno de otro de los elementos de superficie discrecionales en menos de +/- 10% o +/-5%.

Para la mejora de la adherencia entre la capa intermedia y la al menos una capa adicional aplicada a continuación, por ejemplo, una capa soporte o un sustrato, se ha demostrado ventajoso que se realice la aplicación de la capa adicional o de la capa soporte antes de la expiración de todo el tiempo de unión de la capa intermedia.

Es objeto de la invención según la reivindicación 7 una pieza compuesta, que contiene una lámina exterior, una capa intermedia (6) y al menos una capa adicional, conteniendo al menos una de las capas adicionales poliuretano reforzado con fibras, en la que

1) la lámina exterior presenta un grosor en el intervalo de 0,2 mm a 5 mm, y

2) la capa intermedia elástica presenta un módulo de elasticidad de 0,5 MPa a 50 MPa y un grosor de 0,3 mm a 6 mm, conteniendo la capa intermedia elástica al menos un elastómero de poliuretano, que se puede obtener mediante reacción de

a) di- y/o poliisocianatos orgánicos con

- b) al menos un polieterpoliol con un peso molecular medio numérico de 800 g/mol a 25000 g/mol, preferiblemente de 800 g/mol a 14000 g/mol, con especial preferencia de 1000 a 8000 g/mol y con una funcionalidad media de 2,4 a 8, con especial preferencia de 2,5 a 3,5, y
- 5 c) dado el caso además de b) distintos polieterpolioles con un peso molecular medio numérico de 800 g/mol a 25000 g/mol, preferiblemente de 800 g/mol a 14000 g/mol, con especial preferencia de 1000 a 8000 g/mol y con funcionalidades medias de 1,6 a 2,8, preferiblemente de 1,8 a 2,4, y
- d) polioles poliméricos con contenidos de 1 a 50% en peso de cargas referido al poliol polimérico y con índices de OH de 10 a 149 y funcionalidades medias de 1,8 a 8, preferiblemente de 1,8 a 3,5, y
- 10 e) dado el caso alargadores de cadena con funcionalidades medias de 1,8 a 2,1, preferiblemente de 2, y con pesos moleculares de 750 g/mol e inferiores, preferiblemente de 18 g/mol a 400 g/mol, con especial preferencia de 60 g/mol a 300 g/mol y/o agentes reticulantes con funcionalidades medias de 3 a 4, preferiblemente de 3, y con pesos moleculares hasta 750 g/mol, preferiblemente de 18 g/mol a 400 g/mol, con especial preferencia de 30 g/mol a 300 g/mol,
- f) en presencia de catalizadores de amino y
- 15 g) catalizadores metálicos y
- h) dado el caso, aditivos.

Las piezas compuestas de acuerdo con la invención se pueden obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

20 Se prefieren los elastómeros de poliuretano (elastómeros de PUR) que están contenidos en la capa intermedia o bien de los que se compone la capa intermedia, preparados según el procedimiento del prepolímero, en donde se prepara normalmente en la primera etapa a partir de al menos una parte del polieterpoliol b) o su mezcla con componente poliol c) y/o d) y al menos un producto de poliadición que presenta grupos isocianato en di- o poliisocianato a). En la segunda etapa se pueden preparar elastómeros de PUR masivos a partir de prepolímeros que presentan grupos isocianato de este tipo mediante reacción con alargadores de cadena de bajo peso molecular y/o reticulantes e) y/o la parte residual del componente poliol b) y dado el caso c) y/o d). Si se usan conjuntamente en la etapa agua u otro propelente, o mezclas de estos, se pueden preparar elastómeros de PUR microcelulares, debiendo encontrarse su módulo de compresión igualmente entre 500 y 5000 MPa.

30 Como componente de partida a) para el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos como se describen, por ejemplo, por W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136. Ejemplos son aquellos de fórmula



35 en la que $n = 2, 3$ ó 4 , preferiblemente 2 ó 3 , con especial preferencia 2 , y Q significa un resto hidrocarburo alifático con 2 a 18 , preferiblemente de 6 a 10 átomos de C, resto hidrocarburo cicloalifático con 4 a 15 , preferiblemente 5 a 10 átomos de C, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 15 , preferiblemente 6 a 13 átomos de C, o un resto hidrocarburo aralifático con 8 a 15 , preferiblemente de 8 a 13 átomos de C. Preferiblemente son adecuados etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 1,12-dodecanodiisocianato, ciclobutan- α 1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato así como mezclas discrecionales de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-tri-metil-5-isocianatometil-ciclohexano, 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato así como mezclas discrecionales de estos isómeros, hexahidro-1,3- y -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 1,4-duroldiisocianato (DDI), 4,4'-estilbendiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilendiisocianato (TODI) 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato (TDI) así como mezclas discrecionales de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato (MDI), o naftilen-1,5-diisocianato (NDI).

45 Además se tienen en cuenta, por ejemplo: trifenilmetano-4,4',4"-triiisocianato, polifenil-polimetien-poliisocianato, como se obtienen mediante condensación de anilina con formaldehído y fosgenación subsiguiente y, por ejemplo se describen en los documentos GB-A 874 430 y GB-A 848 671, m- y p-isocianatofenilsulfonilisocianatos según el documento US-PS 3 454 606, arilpoliisocianatos perclorados, como se describen en el documento US-A 3 277 138, poliisocianatos que presentan grupos carbodiimida, como se describen en los documentos US-A 3 152 162 así como en los documentos DE-A 25 04 400, DE-A 25 37 685 y DE-A 25 52 350, diisocianatos de norbornano según el documento US-A 3 492 301, poliisocianatos que presentan grupos alofanato, como se describen en los documentos GB-A 994 890, BE-A 761 626 y NL-A 7 102 524, poliisocianatos que presentan grupos isocianurato, como se describen en los documentos US-A 3 001 9731, in DE-A 10 22 789, DE-A 12 22 067 y DE-A 1 027 394 así como en los documentos DE-A1 929 034 y DE-A 2 004 048, poliisocianatos que presentan grupos uretano, como se describen en los documentos BE-A 752 261 o en los documentos US-A 3 394 164 y DE-A 3 644 457,

poliisocianatos que presentan grupos urea acilados según el documento DE-A 1 230 778, poliisocianatos que presentan grupos biuret, como se describen en los documentos US-A 3 124 605, US-A3 201 372 y US-A 3 124 605 así como en el documento GB-A 889 050, poliisocianatos preparados mediante reacciones de telomerización, como se describen en el documento US-A 3 654 106, poliisocianatos que presentan grupos éster, como se citan en los documentos GB-A 965 474 y GB-A 1 072 956, en US-A 3 567 763 y en DE-A 12 31 688, productos de reacción de isocianatos anteriormente citados con acetales según el documento DE-A 1072 385 y poliisocianatos que contienen ésteres de ácido graso poliméricos según el documento US-A 3 455 883.

Es también posible usar los residuos de destilación que presenten grupos isocianato, que se obtienen en la fabricación industrial de isocianato, dado el caso disueltos en uno o varios de los poliisocianatos citados previamente. Además es posible usar mezclas discrecionales de los poliisocianatos citados previamente.

Se usan preferiblemente los 2,4- y 2,6-toluidiisocianato así como mezclas discrecionales de estos isómeros ("TDI"), 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,2'-difenilmetanodiisocianato y polifenilpolimetilen-poliisocianatos, que se preparan mediante condensación de anilina con formaldehído y subsiguiente fosgenación ("MDI bruto") y poliisocianatos que presentan grupos carbodiimida, grupos uretanoimina, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados"), de forma particular aquellos poliisocianatos modificados que se derivan de 2,4- y/o 2,6-toluidiisocianato o bien de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato. Son adecuados también naftilen-1,5-diisocianato y mezclas de los poliisocianatos citados.

Se usan con especial preferencia en el procedimiento de acuerdo con la invención prepolímeros que presentan grupos isocianato, que se prepararon mediante reacción de al menos una cantidad parcial del componente poliol b) o b) y c) y dado el caso alargadores de cadena y/o reticulantes e) con al menos un diisocianato aromático del grupo de TDI, MDI, TODI, DIBDI, NDI, DDI, preferiblemente con 4,4'-MDI y/o 2,4-TDI y/o 1,5-NDI dando un producto de poliadición que presenta grupos uretano y grupos isocianato con un contenido en NCO de 6 a 25% en peso, preferiblemente de 8 a 20% en peso.

Como se citó anteriormente se pueden usar para la preparación de prepolímeros que contienen grupos isocianato mezclas de b), c), d) y e). Según una forma de realización preferida se preparan los prepolímeros que contienen grupos isocianato pero sin alargadores de cadena o reticulantes e).

Los prepolímeros que presentan grupos isocianato se pueden preparar en presencia de catalizadores. Sin embargo también es posible preparar los prepolímeros que presentan grupos isocianato en ausencia de catalizadores y añadir los catalizadores de la mezcla de reacción ya para la preparación de los elastómeros de PUR.

Polieterpolioles b) ó c) adecuados se pueden preparar para la preparación de los elastómeros de acuerdo con la invención según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante poliinserción mediante la catálisis con DMC de óxidos de alquileo, mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo en presencia de hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos como catalizadores y con adición de al menos una molécula iniciadora, que contiene unidos de 2 a 6, preferiblemente de 2 a 4 átomos de hidrógeno reactivos, o mediante polimerización catiónica de óxidos de alquileo en presencia de ácidos de Lewis como pentacloruro de antimonio o fluoro de boro-eterato. Óxidos de alquileo adecuados contienen de 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Son ejemplos tetrahidrofurano, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, preferiblemente se usan óxido de etileno y/o óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo se pueden usar individualmente, alternativamente secuencialmente o como mezclas. Se prefieren mezclas de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno, usándose el óxido de etileno en cantidades de 10 a 50% como bloque final de óxido de etileno ("EO-cap"), de modo que los polioles que se generan presentan más del 70% de grupos finales OH primarios. Como moléculas iniciadoras se tienen en cuenta agua o alcoholes 2- o 3-hidroxílicos como, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, etanodiol-1,4, glicerina, trimetilolpropano.

Polieterpolioles adecuados, preferiblemente polioxipropilen-poliioxietilen-polioles, poseen funcionalidades medias de 2,4 a 8, con especial preferencia de 2,5 a 3,5 (para polieterpolioles b)) o funcionalidades medias de 1,6 a 2,4, preferiblemente de 1,8 a 2,4 (para polieterpolioles c)) y pesos moleculares medio numérico de 800 g/mol a 25000 g/mol, preferiblemente de 800 a 14000 g/mol, con especial preferencia de 1000 a 8000 g/mol (para polieterpolioles b) y c)).

Como polioles poliméricos d) son adecuados además de los polieterpolioles anteriormente citados también polieterpolioles modificados con polímero, preferiblemente polieterpolioles de injerto, de forma particular aquellos basados en estireno y/o acrilonitrilo, que se preparan mediante polimerización in situ de acrilonitrilo, estireno o preferiblemente mezclas de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo, en relación de peso 90:10 a 10:90, preferiblemente 70:30 a 30:70, así como dispersiones de polieterpoliol, que contienen como fase dispersa – normalmente en cantidades de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 1 a 45% en peso, referido a los poliéteres – por ejemplo, cargas inorgánicas, poliureas (PHD), polihidrazidas, poliuretanos que contienen unidos grupos terc-amino y/o melamina.

Se prefiere usar en la preparación de los elastómeros de acuerdo con la invención polieterpolioles di- y trifuncionales con un peso molecular medio numérico de 800 a 25000, preferiblemente de 800 a 14000 g/mol, con especial preferencia de 1000 a 8000 g/mol como componentes b) o c).

5 Para la preparación de los elastómeros de PUR de acuerdo con la invención se pueden usar adicionalmente como componente e) alargadores de cadena difuncionales de bajo peso molecular, reticulantes tri- o tetrafuncionales o mezclas de alargadores de cadena y reticulantes.

Se usan alargadores de cadena y reticulantes e) de este tipo para la modificación de las propiedades mecánicas, de forma particular de la dureza de los elastómeros de PUR. Alargadores de cadena adecuados como alcanodiolos, dialquilenglicoles y polialquilenpolioles y reticulantes como, por ejemplo, alcoholes 3- o 4-hidroxicilos y polialquilenpolioles oligoméricos con una funcionalidad de 3 a 4, poseen normalmente pesos moleculares < 750 g/mol, preferiblemente de 18 a 400 g/mol con especial preferencia de 60 a 300 g/mol. Como alargadores de cadena se usan preferiblemente alcanodiolos con 2 a 12, preferiblemente 2, 4 ó 6 átomos de carbono, por ejemplo, etanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol y particularmente 1,4-butanodiol y dialquilenglicoles con 4 a 8 átomos de carbono, por ejemplo dietilenglicol y dipropilenglicol así como olioxialquilenglicoles. Son adecuados también alcanodiolos de cadena ramificada y/o insaturados normalmente con no más de 12 átomos de carbono, como por ejemplo 1,2-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-buten-1,4-diol y 2-butin-1,4-diol, diésteres de ácido tereftálico con glicoles con 2 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo ácido tereftálico-bis-etilenglicol o ácido tereftálico-bis-1,4-butanodiol, hidroxialquilenéteres de hidroquinona o resorcina, por ejemplo 1,4-di-(β-hidroxietil)-hidroquinona o 1,3-(β-hidroxietil)-resorcina, alcanolaminas con 2 a 12 átomos de carbono como etanolamina, 2-aminopropanol y 3-amino-2,2-dimetilpropanol, N-alquildialcanolaminas, por ejemplo N-metil- y N-etil-dietanolamina, diaminas (ciclo)alifáscas con 2 a 15 átomos de carbono, como 1,2-etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina y 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina, 1,4-ciclohexametilendiamina y 4,4'-diaminodiclohexilmetano, diaminas sustituidas con N-alquil-, N,N'-dialquilo y aromáticas, que pueden estar sustituidas en el resto aromático con grupos alquilo, con 1 a 20, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono en el resto N-alquilo, como N,N'-dietil-, N,N'-di-sec-pentil-, N,N'-di-sec-hexil-, N,N'-di-sec-decil- y N,N'-diclohexil-, (p- o m-)fenilendiamina, N,N'-dimetil-, N,N'-dietil-, N,N'-diisopropil-, N,N'-di-sec-butil-, N,N'-diclohexil-, -4,4'-diamino-difenilmetano, N,N'-di-sec-butilbencidina, metileno-bis(éster metílico del ácido 4-amino-3-benzoico), 2,4-cloro-4,4'-diamino-difenilmetano, 2,4- y 2,6-toluidilendiamina.

30 Los compuestos del componente e) se pueden usar en forma de mezclas o individualmente. Se pueden usar también mezclas de alargadores de cadena y reticulantes.

Para el ajuste de la dureza de los elastómeros de PUR se pueden variar los componentes constitutivos b), c), d) y e) en relaciones de cantidad relativamente amplias, aumentando la dureza con contenido creciente de componente e) en la mezcla de reacción.

35 Para la obtención de la dureza deseada del elastómero de PUE se pueden determinar las cantidades requeridas de componentes constitutivos b), c), d) y e) de forma sencilla experimentalmente. De forma ventajosa se usan de 1 a 50 partes en peso, preferiblemente de 2,5 a 20 partes en peso del alargador de cadena y/o reticulante e), referido a 100 partes en peso de los compuestos de alto peso molecular b), c) y d).

40 Como componente f) se pueden usar catalizadores de amina habituales para el especialista en la técnica, por ejemplo, aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N,N,N',N'-tetrametil-ethiendiamina, pentametil-dietil-triamina y homólogos superiores (documentos DE-A 26 24 527 y DE-A 26 24 528), 1,4-diaza-biciclo-[2,2,2]-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, bis-(dimetilaminoalquil)-piperazina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dietilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)adipato, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil-β-fenil-etil-amina, bis-(dimetilaminopropil)-urea, bis-(dimetilaminopropil)-amina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, amidinas monocíclicas y bicíclicas, bis-(dialquilamino)-alquiléter, como por ejemplo bis(dimetilaminoetil)éter, así como aminas terciarias que presentan grupos amida (preferiblemente grupos formamida) según los documentos DE-A 25 23 633 y DE-A 27 32 292). Como catalizadores son adecuados también bases de Mannich conocidas de aminas secundarias, como dimetilamina, y aldehídos, preferiblemente formaldehído, o cetonas como acetona, metiletilcetona o ciclohexanona y fenoles, como fenol, nonilfenol o bisfenol. Aminas terciarias que presentan átomos de hidrógeno activos frente a grupos isocianato como catalizadores son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, sus productos de reacción con óxidos de alquileo como óxido de propileno y/o óxido de etileno así como aminas secundarias-terciarias según el documento DE-A 27 32 292. Como catalizadores se pueden usar además aminas con enlaces de carbono-silicio como se describen en el documento 55 US-A 3 620 984, por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina y 1,3-dietil-aminometil-tetrametil-disiloxano. Adicionalmente se tienen en cuenta también bases que contienen nitrógeno como hidróxidos de tetraalquilamonio,

además de hexahidrotiazinas. La reacción entre grupos NCO y átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff se acelera fuertemente con lactamas y azalactamas.

Como catalizadores adicionales se pueden usar conjuntamente como catalizadores metálicos g) de acuerdo con la invención también compuestos metálicos orgánicos de estaño, titanio, bismuto, de forma particular compuestos de estaño orgánicos. Como compuestos de estaño orgánicos se tienen en cuenta además de compuestos que contienen azufre como di-n-octil-estaño-mercáptido, preferiblemente sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II), laurato de estaño (II) y compuestos de estaño (IV), por ejemplo, óxido de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño.

La mezcla de reacción para la preparación de elastómeros de PUR compactos y celulares puede proveerse dado el caso con aditivos h). Son de citar, por ejemplo, aditivos tensioactivos como emulsionantes, estabilizadores de espuma, reguladores de celda, agentes ignífugos, agentes de germinación, retardadores de la oxidación, estabilizadores, agentes de deslizamiento y agentes de desmoldeo, colorantes, coadyuvantes de dispersión y pigmentos. Como emulsionantes se tienen en cuenta, por ejemplo, las sales de sodio de sulfonatos de aceite de ricino o sales de ácidos grasos con aminas como dietilamina de ácido oleico o dietanolamina de ácido esteárico. También se pueden usar conjuntamente sales alcalinas o de amonio de ácidos sulfónicos como por ejemplo de ácido dodecilbencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico o de ácidos grasos como ácido ricinoleico o de ácidos grasos poliméricos como aditivos tensioactivos. Como estabilizadores de espuma se tienen en cuenta sobre todo polietersiloxanos, especialmente los representantes solubles en agua. Estos compuestos están concebidos en general de modo que está unido un copolimerizado de óxido de etileno y óxido de propileno con un resto de polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 2834748, US-A 2917480 y US-A 3629308. Son de especial interés copolímeros de polisiloxano-polioxialquileño ramificados con grupos alofanato múltiples según el documento DE-A 2558523. Son adecuados también otros organopolisiloxanos, alquiflenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados, aceites de parafina, ésteres de ácido de aceite de ricino o de ácido ricinoleico, aceite de rojo turco, aceite de cacahuete y reguladores de celda como parafinas, alcoholes grasos y polidimetilsiloxanos. Para la mejora del efecto emulsionante, de la dispersión de la carga, de la estructura de celda y/o para su estabilización son adecuados adicionalmente poliacrilatos oligoméricos con restos de polioxialquileño y fluoroalcano como grupos secundarios. Las sustancias tensioactivas se usan normalmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, referido a 100 partes en peso de los compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular b) y c). Se pueden añadir también retardantes de la reacción, además de pigmentos o colorantes y agentes ignífugos conocidos, además de estabilizadores contra las influencias de envejecimiento y climatológicas, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacteriostático.

Se describen otros ejemplos de aditivos y estabilizadores de espuma tensioactivos dado el caso de uso conjunto así como reguladores de celda, retardantes de la reacción, estabilizadores, sustancias ignífugas, plastificantes, colorantes y cargas así como sustancias de efecto fungiestático y bacteriostático así como particularidades sobre la forma de aplicación y efecto de estos aditivos en R. Vieweg, A. Höchtlen (autor): "Kunststoff-Handbuch", tomo VII, editorial Carl-Hanser, Munich, 3ª edición, 1993, páginas 118 a 124.

A título ilustrativo se aclara más detalladamente la invención en función de las figuras 1a a 1f así como 2 y 3 a continuación.

Las figuras 1a a 1f muestran las etapas de procedimiento esenciales, y las figuras 2 y 3 muestran a modo de ejemplo dos piezas compuestas con distinta configuración.

En la figura 1a se aloja la lámina de cubrición o la lámina exterior 1 en el molde inferior 2 y se succiona con vacío (no representado). A continuación se aplica la capa intermedia mediante pulverización como se representa en la figura 1b. Paralelamente a esto o poco después se puede preparar la capa soporte. La figura 1c muestra a modo de ejemplo una capa soporte 3 con un núcleo en panel 4, que se cubre por ambos lados con materiales de fibra de vidrio 5, que están o son pulverizados con aglutinante de poliuretano. El aglutinante de poliuretano proporciona por un lado la unión de las materias de fibra de vidrio con el núcleo en panel 4 y por otra parte también la unión con la capa intermedia 6, que se representa en la figura 1d. La capa soporte 3 se incorpora luego sobre la capa intermedia 6 unida con la lámina exterior 1, como se representa en la figura 1d. A continuación se cierra la cavidad del molde con el molde superior 7 (figura 1e), con esto se logra por una parte la conformación de la capa soporte 3 y se logra la unión de la capa soporte 3 con la capa intermedia 6. Tras el endurecimiento se puede retirar la pieza conformada 8 como se representa en la figura 1f.

En la figura 2 se representa la constitución de una pieza de unión 8 que se ha retirado del molde y girado 180°, cuya preparación se representa en las figuras 1a a 1f. La lámina exterior 1 forma la terminación visible exterior de la pieza compuesta. Debajo de esta se encuentra la capa intermedia 6 y por debajo de nuevo se encuentra la capa soporte 3, que está compuesta por un núcleo en panel 4, que está rodeado por ambos lados con materiales de fibra de vidrio 5 embebidos con aglutinante de poliuretano.

5 La figura 3 muestra una constitución alternativa de una pieza compuesta 8 en la que la capa soporte 3 se compone sólo de una matriz de poliuretano reforzado con fibras de vidrio sin núcleos en panal. A este respecto puede tratarse de nuevo de un material de fibra de vidrio embebido con poliuretano o bien de fibras de vidrio cortadas que se añaden en la aplicación de la mezcla de poliuretano. La pieza compuesta presenta igualmente de nuevo una lámina exterior 1 y una capa intermedia 6 dispuesta entre la lámina exterior 1 y la capa soporte 3.

10

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la preparación de componentes compuestos reforzados con fibras, en el que se une una lámina exterior con una capa que contiene poliuretano reforzado con fibras mediante una capa intermedia, en donde
- 5 a) sobre la lámina exterior que presenta un grosor en el intervalo de 0,2 mm a 5 mm, se aplica en primer lugar una capa intermedia elástica, que presenta un grosor de 0,3 mm a 6 mm, en donde la capa intermedia elástica contiene al menos un elastómero de poliuretano, y a continuación
- b) sobre la cara posterior de la capa intermedia se aplica al menos una capa adicional, aplicando al menos una capa que contiene poliuretano reforzado con fibras, **caracterizado porque** la capa intermedia elástica presenta un módulo de elasticidad de 0,5 MPa a 50 MPa y se puede obtener el elastómero de poliuretano mediante reacción de
- 10 a) di- y/o poliisocianatos orgánicos con
- b) al menos un polieterpoliol con un peso molecular medio numérico de 800 g/mol a 25000 g/mol y con una funcionalidad media de 2,4 a 8, y
- c) polioles poliméricos con contenidos de 1 a 50% en peso de cargas referido al poliol polimérico y con índices de OH de 10 a 149 y funcionalidades medias de 1,8 a 8, y
- 15 d) en presencia de catalizadores de amino y
- e) catalizadores metálicos.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la capa intermedia presenta un módulo de compresión entre 500 MPa y 5000 MPa.
- 20 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** la capa intermedia posee propiedades viscoelásticas.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se realiza la aplicación de al menos una capa adicional antes del asentamiento completo de la capa intermedia.
- 25 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la capa intermedia se aplica mediante pulverización.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la aplicación por pulverización se realiza con una distribución de masa uniforme con menos de +/- 10% de desviación de la masa de la capa intermedia referido a los elementos de superficie de 5 cm².
- 30 7.- Pieza compuesta (8), que contiene una lámina exterior (1), una capa intermedia (6) y al menos una capa adicional (3), conteniendo al menos una de las capas adicionales poliuretano reforzado con fibras, en la que
- 1) la lámina exterior presenta un grosor en el intervalo de 0,2 mm a 5 mm, y
- 2) la capa intermedia elástica presenta un grosor de 0,3 mm a 6 mm, conteniendo la capa intermedia elástica al menos un elastómero de poliuretano, **caracterizado porque** la capa intermedia elástica presenta un módulo de elasticidad de
- 35 0,5 MPa a 50 MPa y el elastómero de poliuretano se puede obtener mediante reacción de
- a) di- y/o poliisocianatos orgánicos con
- b) al menos un polieterpoliol con un peso molecular medio numérico de 800 g/mol a 25000 g/mol y con una funcionalidad media de 2,4 a 8, y
- 40 c) polioles poliméricos con contenidos de 1 a 50% en peso de cargas referido al poliol polimérico y con índices de OH de 10 a 149 y funcionalidades medias de 1,8 a 8, y
- d) en presencia de catalizadores de amino y
- e) catalizadores metálicos.

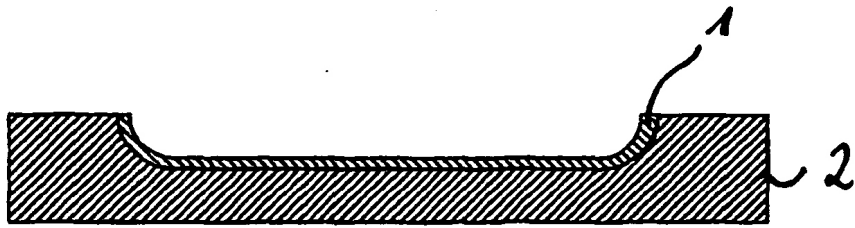


Figura 1a

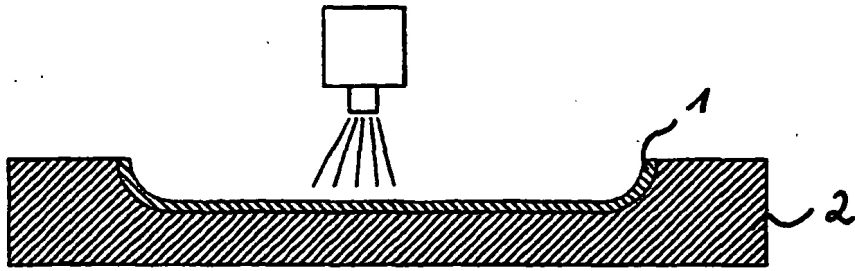


Figura 1b

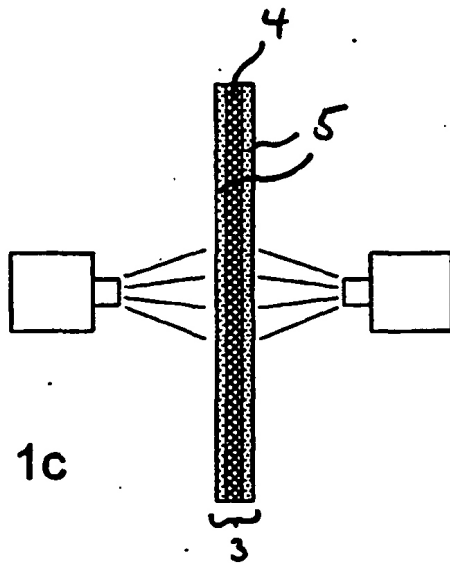


Figura 1c

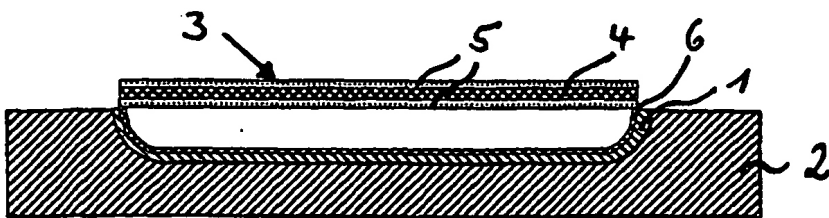


Figura 1d

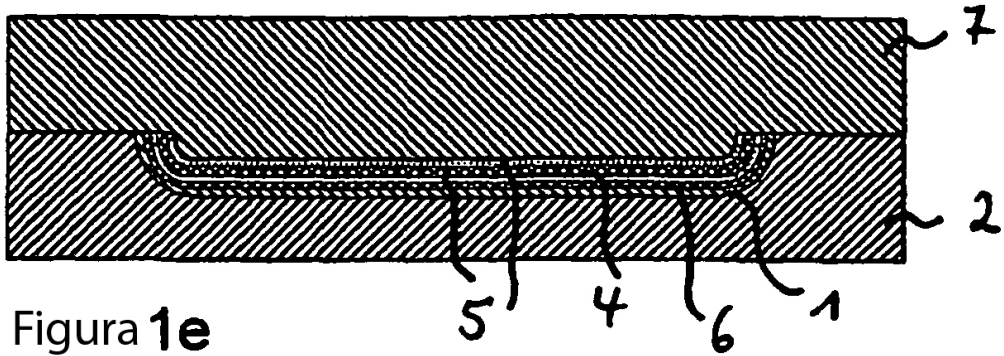


Figura 1e

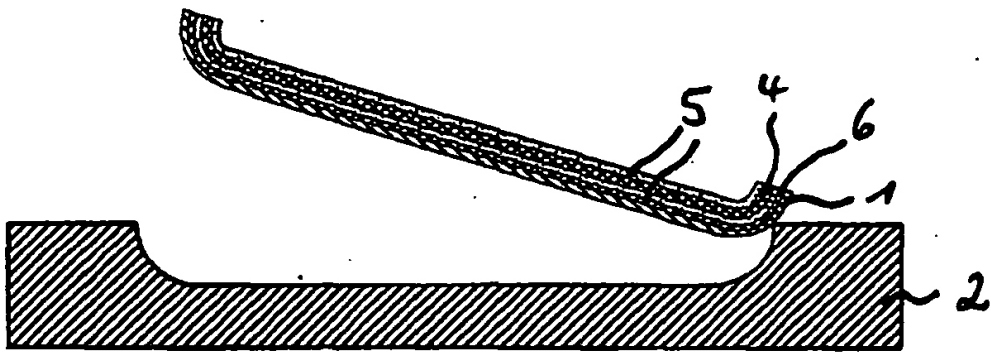


Figura 1f

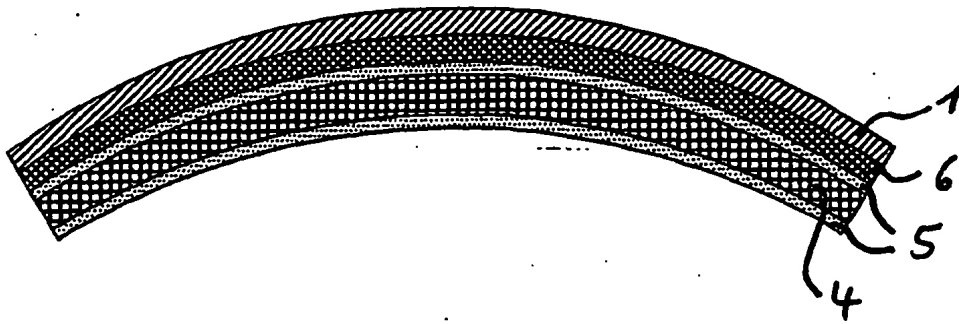


Figura 2

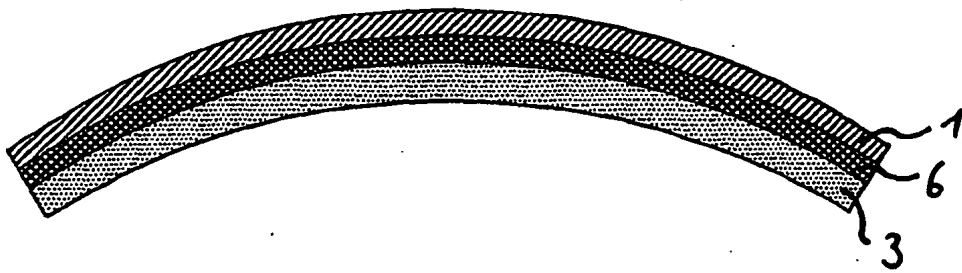


Figura 3